BULLETIN du MUSÉUM NATIONAL d'HISTOIRE NATURELLE

PUBLICATION BIMESTRIELLE

sciences physico-chimiques

17

N° 508 NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1977

BULLETIN
du
MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

57, rue Cuvier, 75005 Paris

Directeur : Pr M. Vachon.

Comité directeur : Prs J. Dorst, C. Lévi et R. Laffitte.

Conseillers scientifiques : Dr M.-L. Bauchot et Dr N. Hallé.

Rédacteur : Mme P. Dupérier.

Le *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, revue bimestrielle, paraît depuis 1895 et publie des travaux originaux relatifs aux diverses branches de la Science.

Les tomes 1 à 34 (1895-1928), constituant la 1re série, et les tomes 1 à 42 (1929-1970), constituant la 2e série, étaient formés de fascicules regroupant des articles divers.

A partir de 1971, le *Bulletin* 3e série est divisé en six sections (Zoologie — Botanique — Sciences de la Terre — Sciences de l'Homme — Sciences physico-chimiques — Écologie générale) et les articles paraissent, en principe, par fascicules séparés.

S'adresser :

— pour les **échanges**, à la Bibliothèque centrale du Muséum national d'Histoire naturelle, 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 9062-62) ;

— pour les **abonnements** et les **achats au numéro**, à la Librairie du Muséum, 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris (C.C.P., Paris 17591-12 — Crédit Lyonnais, agence Y-425) ;

— pour tout ce qui concerne la **rédaction**, au Secrétariat du *Bulletin*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris.

Abonnements pour l'année 1977

Abonnement général : France, 530 F ; Étranger, 580 F.
Zoologie : France, 410 F ; Étranger, 450 F.
Sciences de la Terre : France, 110 F ; Étranger, 120 F.
Botanique : France, 80 F ; Étranger, 90 F.
Écologie générale : France, 70 F ; Étranger, 80 F.
Sciences physico-chimiques : France, 25 F ; Étranger, 30 F.

International Standard Serial Number (ISSN) : 0027-4070.

BULLETIN DU MUSÉUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE
3e série, n° 508, novembre-décembre 1977, Sciences physico-chimiques 17

Synthèse de nouveaux perchlorates d'isoflavylium

par Jean-Baptiste Ilotse, Colette Deschamps-Vallet et Darius Molho *

Résumé. — La condensation en présence d'acide perchlorique anhydre de l'éther diméthylique du phénylacétaldéhyde avec divers hydroxy-2 benzaldéhydes permet d'obtenir avec de bons rendements les perchlorates de 2H phényl-3 benzopyrylium-1 ou perchlorates d'isoflavylium : OCH_3 en 6, 7 et 8, OH en 6 et 7, Cl en 6, benzo-5,6 et benzo-7,8. Parmi ces huit dérivés, seul le perchlorate de 2H méthoxy-7 phényl-3 benzopyrylium-1 était décrit. La présence de groupements OCH_3, OH et Cl en *méta* du carbonyle et en *para* de l'hydroxyle est très favorable : ceci permet d'envisager qu'une telle condensation procède plutôt par une protonation de l'hydroxyle en *ortho* du carbonyle que par celle du groupement carbonyle. Les données spectrales UV, IR, RMN et de masse sont analysées par comparaison avec celles d'autres structures de type oxonium.

Abstract. — Condensation of dimethylether of phenylacetaldehyde with some 2-hydroxybenzaldehydes afforded 2H 3-phenyl 1-benzopyrylium perchlorates substituted in ring A, in high yields : OCH_3 in 6, 7 or 8 position, OH in 6 or 7, Cl in 6, 5,6-benzo et 7,8-benzo. Among these eight products, only 2H 7-méthoxy 3-phényl 1-benzopyrylium perchlorate was known. Presence of OCH_3, OH and Cl groups in *meta* of carbonyl and *para* of hydroxyl is most favorable. Thus, such condensation is more likely to proceed via protonation of hydroxyl than through that of carbonyl group. UV, IR, RMN and mass data are compared to those of other oxonium structures.

Nous décrivons ici la synthèse de sels de 2H phényl-3 benzopyrylium-1 ou sels d'isoflavylium.

Si les sels d'isoflavylium n'ont pas encore été observés à l'état naturel, bon nombre de leurs dérivés sont connus et possèdent des activités biologiques intéressantes. Il s'agit des isoflavones, des phényl-3 coumarines, des coumestannes, des isoflavannes, des ptérocarpannes et des roténoides. Certains ptérocarpannes et isoflavannes sont des phytoalexines, c'est-à-dire qu'ils sont synthétisés par la plante comme moyen d'autodéfense face à une infection provoquée soit par un champignon, soit par une bactérie.

Aussi nous avons cherché à développer une méthode de synthèse de sels d'isoflavylium, ces derniers devant nous servir de point de départ pour la synthèse d'isoflavannes.

Dans le passé, de nombreuses méthodes ont été décrites pour la synthèse de sels de benzopyrylium substitués en 2 et 4, 2 et 3, et monosubstitués en 2- ou sels de flavylium, parmi lesquels les anthocyanidines. Par contre, très peu de travaux concernent la préparation de sels de benzopyrylium monosubstitués en 3.

* *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris.*

Ce travail constitue le sujet du Diplôme d'Études supérieures soutenu par J. B. Ilotse, le 22 juin 1977 (Paris VI).

1. Historique des méthodes de synthèse des sels de benzopyrylium monosubstitués en 3

1.1. Decker, Fellenberg et Le Fèvre

Les premiers travaux relatifs à leur synthèse ont été effectués par Decker et Fellenberg en 1907 (**1**). Ces auteurs ont tenté de condenser l'hydroxy-2 benzaldéhyde ou aldéhyde salicylique avec des aldéhydes aliphatiques ($R - CH_2 - CHO$). Avec l'acétaldéhyde ($R = H$), il est indiqué que seulement 5 % de chlorure de chromylium ont été obtenus, le reste n'étant composé que de résines noires. Ces auteurs ne précisent pas les résultats obtenus avec d'autres aldéhydes ($R \neq H$).

Le Fèvre (**2**) en 1934 refait la même réaction en utilisant l'acétaldéhyde sous forme d'oxime, de diacétate ou d'acétal, et constate qu'il se forme 90 % de résines.

1.2. Baker

Baker est le premier, en 1929, à obtenir un sel de benzopyrylium monosubstitué en 3 (**3**). Il l'obtient de manière conjoncturelle lors de la déshydratation de la catéchine (+). Il se forme deux dérivés, l'un de type flavène-3, et l'autre ayant une structure isoflavène, qu'il appelle « anhydrocatéchine ». Ce produit avait déjà été isolé par Drumm et coll. en 1923 (**4**). C'est d'ailleurs Drumm qui, le premier, a observé ce phénomène de migration du groupement phényle d'un dérivé flavonique. Ce fait est intéressant car il a été prouvé depuis, par Grisebach et coll. (**5**), que la biogenèse des isoflavones est liée à celle des flavones par ce même phénomène de migration d'aryle.

Baker traite le dérivé de type isoflavène par le permanganate de potassium en présence d'acide formique et aboutit à un mélange de tétraméthoxy-5,7,3′,4′ phényl-3 coumarine et d'un glycol. Celui-ci est converti en chlorure d'isoflavylium avec un rendement de 8 %. Cependant cette méthode n'est pas une véritable méthode de synthèse.

1.3. Anirudhan et Whalley

Ce n'est que beaucoup plus tard, en 1966, qu'Anirudhan et Whalley, suivant une voie analogue à celle de Baker, préparent les premiers perchlorates d'isoflavylium (**6**). Partant des isoflavones, ils les réduisent par le borohydrure de potassium en isoflavanols-4 lesquels sont ensuite déshydratés en isoflavènes-3 par l'acide *para*-toluène sulfonique. Ceux-ci sont oxydés en perchlorates d'isoflavylium par le perchlorate de triphénylméthyle en présence d'acide acétique.

1.4. Chatterjea et coll.

En 1969, Chatterjea et coll. (**7**) préparent le perchlorate d'isoflavylium grâce à l'action du même perchlorate de triphénylméthyle sur le carbinol isolé après action du bromure de phénylmagnésium sur la chromanone-3. Ce chromènol a été obtenu par Maitte et coll. de la même manière (**8**). Mais il convient de souligner que les détails et les rendements de Chatterjea ne sont pas complètement publiés.

1.5. Bouvier, Andrieux et Molho

C'est seulement en 1972 qu'est réalisée une véritable synthèse de sels de benzopyrylium monosubstitués en 3, synthèse que l'on peut qualifier de totale. En effet, mis à part les essais de synthèse de Decker et Fellenberg, puis de Le Fèvre et la méthode de Chatterjea, les synthèses de sels d'isoflavylium décrites ci-dessus sont des transformations, comportant plusieurs étapes, de produits ayant déjà une structure flavonique ou isoflavonique.

Bouvier, Andrieux et Molho (**9**), reprenant l'idée de Decker et Fellenberg (**1**) et de Le Fèvre (**2**) et se servant de la technique d'Andrieux (**10**a et b), réussissent à condenser l'hydroxy-2 benzaldéhyde avec des aldéhydes ($R = CH_2 — CHO$) en ayant soin de bloquer la fonction aldéhyde sous forme d'acétaldiéthylique. Ils obtiennent ainsi directement des perchlorates de benzopyrylium monosubstitués en 3.

Cependant la plus grande partie des travaux de Bouvier concerne la préparation de sels d'alkyl-3 benzopyrylium. Il a préparé le perchlorate d'isoflavylium (R = phényl) non substitué sur le noyau A décrit par Chatterjea (**7**).

Aussi il nous a paru intéressant d'étendre cette méthode directe et rapide à la synthèse des perchlorates d'isoflavylium diversement substitués sur le noyau A. En outre, ce travail devait permettre d'étudier l'influence des substituants et de leurs positions dans ce type de condensation, et par là d'apporter des éléments nouveaux pour la compréhension de son mécanisme.

2. Synthèse de perchlorates d'isoflavylium substitués

La méthode consiste à condenser des hydroxy-2 benzaldéhydes substitués avec l'acétaldiméthylique du phénylacétaldéhyle. Le blocage de la fonction aldéhyde des aldéhydes α-méthyléniques permet d'éviter la réaction d'autocondensation par aldolisation-crotonisation, qui avait été à l'origine des résines noires obtenues par Decker et Fellenberg (**1**), et par Le Fèvre (**2**). Cette condensation est effectuée en présence d'acide perchlorique anhydre en solution dans l'acide acétique. Ces conditions opératoires, mises au point par Andrieux (**10** a et b), sont cinétiquement favorables et permettent aussi d'éviter que la fonction acétalique ne s'hydrolyse, ce qui se produirait en milieu aqueux. Bouvier considère que cette réaction procède en deux étapes (**9**) :

— formation en milieu acide d'un éther d'énol,

— addition de cet éther sur l'hydroxy-2 benzaldéhyde protoné.

Il s'agit en fait d'une aldolisation-crotonisation, accompagnée d'une acétalisation entre l'éther d'énol et le groupement hydroxyle de l'aldéhyde salicylique, puis d'une déshydratation de l'aldol et élimination d'une molécule d'alcool méthylique au niveau du carbone acétalique.

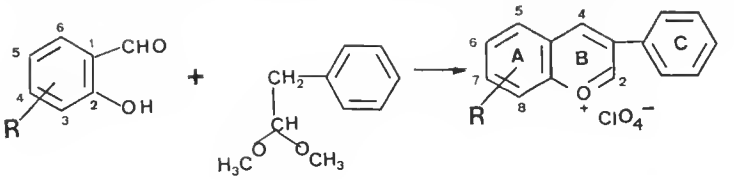
L'agent protonant est $CH_3\text{-}CO_2H_2^+$, initié par l'acide perchlorique anhydre. Aucun intermédiaire n'ayant été isolé, il n'est pas possible de préciser l'ordre chronologique des sous-étapes.

Nous avons utilisé les hydroxy-2 benzaldéhydes suivants :

1 — Hydroxy-2 benzaldéhyde ou aldéhyde salicylique,
2 — Hydroxy-2 méthoxy-3 benzaldéhyde ou *ortho*-vanilline,
3 — Hydroxy-2 méthoxy-4 benzaldéhyde,
4 — Hydroxy-2 méthoxy-5 benzaldéhyde,
5 — Dihydroxy-2,4 benzaldéhyde ou aldéhyde résorcylique,
6 — Dihydroxy-2,5 benzaldéhyde ou aldéhyde gentisique,
7 — Hydroxy-2 naphtaldéhyde-1,
8 — Hydroxy-1 naphtaldéhyde-2,
9 — Hydroxy-2 chloro-5 benzaldéhyde,
10 — Hydroxy-2 diméthoxy 4,6 benzaldéhyde ou diméthyl-4,6 phloroglucinaldéhyde.

2. 1. *Condensation des aldéhydes o-hydroxylés avec l'acétaldiméthylique du phénylacétaldéhyde*

La technique générale est décrite dans la partie expérimentale. Le réactif perchlorique est préparé selon Andrieux (**10b**). Dans la pratique cette réaction est simple et ne nécessite aucune installation particulière si les quantités utilisées sont de l'ordre 0,01 mole. C'est ainsi que nous avons préparé les perchlorates d'isoflavylium figurant dans le tableau I.

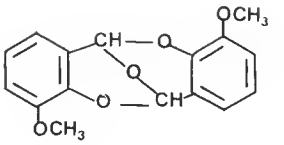


N°	Substituant R	Couleur	Fusion °C	Rdt %	Réf	Aldéhyde salicylique de départ
Ia	—	Jaune	148	70	(**7**) (**9**)	*1*
Ib	OCH_3-8	Marron	175	75		*2*
Ic	OCH_3-7	Brun	220	67	(**6**)	*3*
Id	OCH_3-6	Jaune	170	90		*4*
Ie	OH-7	Rouge	208	20		*5*
If	OH-6	Marron	180	80		*6*
Ig	C_6H_4-5,6	Marron	204	85		*7*
Ih	C_6H_4-7,8	Jaune	215	80		*8*
Ii	Cl-6	Violet	170	100		*9*

Seule la condensation avec l'hydroxy-2 diméthoxy-4,6 benzaldéhyde *10* n'a conduit à aucun produit défini. Dans tous les autres cas, les perchlorates d'isoflavylium ont été facilement obtenus. A l'exception des aldéhydes *3* et *9* pour lesquels un léger chauffage a été nécessaire, les condensations se font à la température ambiante.

Dans le cas de l'o-vanilline *2*, nous avons observé la présence d'un produit secondaire provenant de la dimérisation de l'aldéhyde. Ce dimère a déjà été isolé par Rupp et coll. (**11**), puis Profft et Krause (**12**), enfin par Merchant et coll. (**13**). Ces auteurs lui attribuèrent une structure tétracyclique que nos données RMN permettent de confirmer. Il s'agit donc de l'époxy-6,12 6H, 12H diméthoxy-4,10 dibenzo (b,f) 1,5 dioxocine. En effet, on observe les signaux caractéristiques des protons du groupement OCH_3 à δ (ppm) = 3,8 et ceux relatifs aux protons $C_6H_5\ CH\langle^{O-}_{O-}$ à δ (ppm) = 6,58.

Il est cependant possible d'éviter la formation de ce dimère en effectuant la condensation sans utiliser d'excès d'*o*-vanilline, et en ayant soin de bien la dissoudre avant l'addition du réactif perchlorique.



2. 2. *Généralités sur les sels obtenus*

Parmi les perchlorates d'isoflavylium susbtitués sur le noyau A que nous avons préparés, seul le perchlorate de méthoxy-7 isoflavylium *1c* était décrit par Aniruddhan, Whalley et Badran (**6**). En ce qui concerne le sel non substitué, Chatterjea (**7**) signale un point de fusion de 191°C, alors que Bouvier (**9**) indique 141°C. Notre produit *1a* se révèle identique à celui décrit par Bouvier (F : 148°C).

Contrairement aux perchlorates de benzopyrylium alkylés en position 3 préparés par Bouvier, les perchlorates d'isoflavylium que nous avons obtenus sont beaucoup plus stables et parfaitement recristallisables dans l'acide acétique. Toutefois, il convient de souligner que la recristallisation dénature leur couleur initiale et affecte à tous la même couleur marron.

2. 3. *Influence des substituants*

Dans l'ensemble, on peut dire que la présence des substituants sur le noyau aromatique des aldéhydes salicyliques ne gêne pas leur condensation avec l'acétaldiméthylique du phénylacétaldéhyde dans les conditions choisies, exception faite pour l'hydroxy-2 diméthoxy-4,6 benzaldéhyde *10* dont la condensation n'a rien donné.

Pour la plupart des autres aldéhydes étudiés, les rendements sont supérieurs à ceux obtenus avec l'aldéhyde non substitué *1* (70 %).

L'examen des rendements obtenus permet de faire quelques observations.

La présence d'un groupement méthoxyle permet de très bons rendements quelque en soit sa position. Le meilleur rendement est obtenu à partir du méthoxy-5 salicylaldéhyde *4*. Pour les autres positions la différence de rendement ne semble pas significative à condition d'éviter la formation du dimère de l'*o*-vanilline *2*.

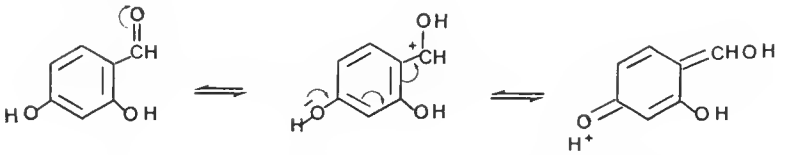
Les dérivés benzoloques de l'aldéhyde salicylique *7* et *8* donnent des rendements plus

élevés (de l'ordre de 80 %) peut-être à cause de l'insolubilité accrue des sels de naphtopyrylium, qui rend plus facile leur isolement.

Le chloro-5 salicylaldéhyde *9* s'est montré le plus réactif donnant un rendement quantitatif. Ce fait s'explique mal, car la position en *méta* du CHO de ce groupement aurait dû défavoriser la protonation du carbonyle, étape dont on a signalé le rôle dans le mécanisme (**9**).

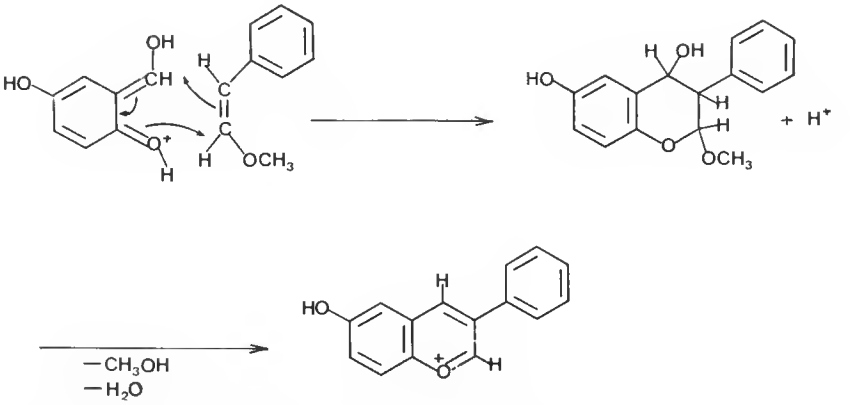
Il faut remarquer aussi que le meilleur rendement est obtenu avec le méthoxyle dans cette même position *méta* par rapport au CHO (aldéhyde *4*).

C'est l'examen des rendements obtenus avec les deux aldéhydes hydroxylés en 4 et en 5 qui montre les différences les plus marquées. En effet, ces deux aldéhydes *5* et *6* conduisent respectivement à des rendements de 20 à 80 %. Dans le cas de l'aldéhyde résorcylique *5* (OH en 4), il se peut que la diminution du rendement soit due à l'existence d'une forme quinoïde moins réactive.

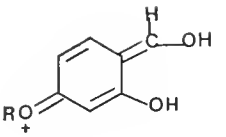


Cependant la curieuse activation des groupements (Cl, OH, OCH_3) en position 5 (aldéhydes *4*, *6* et *9*) nous conduit à envisager un autre type de mécanisme.

Il se peut, en effet, que dans les conditions acides ainsi établies, les aldéhydes salicyliques existent sous des formes tautomères, favorisant plutôt la protonation de l'hydroxyle en *ortho* que celle du carbonyle.



Les faibles rendements obtenus avec l'aldéhyde résorcylique *5* (OH en 4) et l'échec avec l'hydroxy-2 diméthoxy-4,6 benzaldéhyde *10* peuvent s'expliquer, dans les deux cas, par le fait que la protonation a lieu sur le groupement en 4 et non sur l'hydroxyle en position 2.



3. Analyse comparée des propriétés spectrales des perchlorates d'isoflavylium

Les perchlorates d'isoflavylium substitués sur le noyau A que nous avons synthétisés étant pour la plupart des composés nouveaux, une analyse comparée de leurs données spectrales s'imposait.

3. 1. *Spectres dans l'ultraviolet*

On les obtient en dissolvant les perchlorates d'isoflavylium dans l'acide acétique.

Les perchlorates de benzopyrylium monosubstitués en position 3 présentent un maximum d'absorption à des longueurs d'onde beaucoup plus courtes que les perchlorates de flavylium (400 nm) (**10** b), (**14**). C'est ainsi que les perchlorates d'alkyl-3 benzopyrylium préparés par Bouvier absorbent à 242 nm (**9**). L'absorption maximale des perchlorates d'isoflavylium que nous décrivons se situe, selon les cas, entre 250 et 320 nm.

Par rapport au cas des alkyl-3 benzopyrylium, on constate ici un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. Cette observation confirme l'effet bathochrome déjà décrit dans le cas du phényl-3 benzopyrylium *Ia* (18 nm). Cet effet est dû à la présence d'un chromophore, le groupement phényle en 3 conjugué avec le noyau benzopyrylium. L'effet de conjugaison dépend de la coplanéité entre le noyau benzopyrylium et le groupement phényle.

Cependant, ces deux éléments, du fait de la libre rotation de ce dernier autour de l'axe 3-1′, ne sont pas toujours dans le même plan. Aussi, la conjugaison n'est que partielle, ce qui explique la relative faiblesse de cet effet bathochrome (de l'ordre de 20 nm) (**15**).

Dans le cas des perchlorates d'isoflavylium substitués sur le noyau A, l'effet bathochrome paraît relativement plus important, allant jusqu'à 80 nm. Ceci s'explique par la présence des groupes électrodonneurs (OH, Cl...). En effet ces groupements auxochromes ont un effet auxiliaire qui s'ajoute à celui des chromophores (**16**).

Le spectre du perchlorate de benzo-5,6 isoflavylium *Ig* présente une bande d'absorption maximale à 250 nm, suivie de deux autres à 325 et 360 nm. Ce fait se retrouve dans la série des perchlorates de xanthylium où un même effet bathochrome est observé avec l'adjonction d'un groupe benzo (**17**).

3. 2. *Spectres infrarouges*

Les spectres infrarouges des perchlorates d'isoflavylium présentent une large bande d'absorption d'intensité croissante entre 1 120 et 1 090 cm^{-1}. Cette bande est due à l'absorption de l'anion ClO_4^-. Ces valeurs sont conformes à celles indiquées par Balaban pour les perchlorates de pyrylium (**18**). Elles sont légèrement déplacées par rapport à celles observées

pour les perchlorates de flavylium qui se situent entre 1 080 et 1 090 cm^{-1} (**10**a). Les perchlorates de xanthylium présentent également une bande d'intensité croissante entre 1 080 et 1 090 cm^{-1} (**19**).

Les cations isoflavylium ont une autre bande caractéristique de la double liaison C = C. Cette bande est de plus ou moins grande intensité et se déplace selon les substituants du noyau A entre 1 590 et 1 640 cm^{-1}. Son amplitude est très intense quand le substituant se trouve en position 7 (sels Ie et Ie).

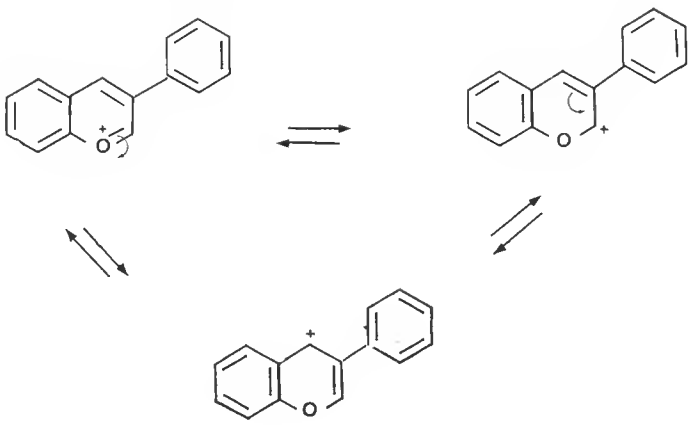
Les vibrations caractéristiques des substituants hydroxyles et méthoxyles se situent respectivement à 3 100-3 400 cm^{-1} et 2 980-3 100 cm^{-1}. Le perchlorate de chloro-6 isoflavylium *Ii* présente un couple de bandes caractéristiques d'assez forte intensité à 910 et 950 cm^{-1} attribuable au chlore.

3. 3. *Spectres de résonance magnétique nucléaire*

Les spectres de RMN ont été déterminés sur les produits en solution dans un mélange $CDCl_3$ et TFA.

Tous ces spectres présentent un déplacement vers les champs faibles des signaux de l'ensemble des protons aromatiques, par rapport à des structures non chargées. Ce déplacement est accentué pour les protons H-2 et H-4 dont les signaux apparaissent entre 9,5 et 10 ppm, sous forme de deux doublets avec une constante de couplage J = 2 Hz.

Les perchlorates d'isoflavylium sont des substances caractérisées par l'existence d'une charge positive délocalisée. Ceci explique le déplacement vers les champs faibles des signaux des protons aromatiques. Ce déplacement est encore plus important dans le cas des protons H-2 et H-4 du fait de la diminution de leur densité électronique, diminution plus forte pour ces deux atomes que pour les autres fractions du système aromatique. Cette diminution a été mise en évidence par des calculs de distribution de charges-π dans la série des sels de pyrylium, benzopyrylium et flavylium (**20**). Ce même phénomène a été observé par Andrieux dans son étude en RMN des sels de flavylium (**10**a).



3. 4. *Spectres de masse*

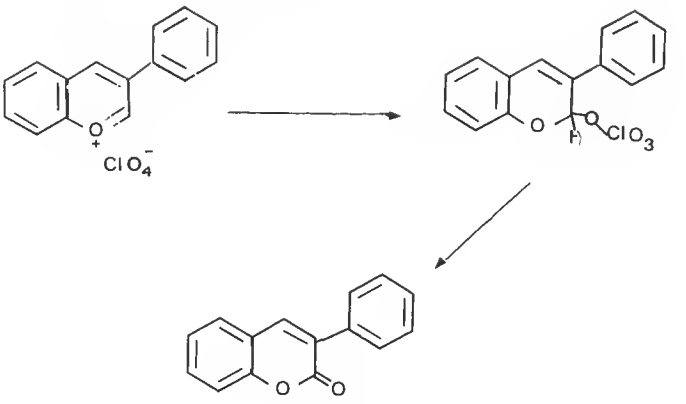
Les spectres de masse des perchlorates d'isoflavylium sont complexes. Thermiquement instables, ces composés subissent une décomposition lors de leur introduction dans le spectromètre, conduisant à la formation d'ions inattendus.

En effet, en plus du pic caractéristique du cation isoflavylium, on observe deux autres pics à des masses plus élevées.

$M^+ + 15$ $M^+ + 1$

L'un ($M^+ + 15$) correspond à l'ion moléculaire de la phényl-3 coumarine dérivée du sel d'isoflavylium introduit. Ce point a été confirmé par l'examen des fragmentations des phényl-3 coumarines préparées comme témoins (**21**). On retrouve, dans les spectres des perchlorates d'isoflavylium tous les fragments des phényl-3 coumarines avec des abondances équivalentes. Ces coumarines se forment vraisemblablement par oxydation du cation isoflavylium par l'anion perchlorate, oxydation provoquée par la haute température de la chambre d'ionisation.

Le schéma suivant peut être proposé :



$M^+ + 15$

La fragmentation des phényl-3 coumarines consiste essentiellement en la perte successive d'une molécule de monoxyde de carbone et d'un radical CHO pour des ions (a) et (b) relativement abondants (**22**).

Le rapport des intensités des pics ($M^+ + 1$) / M^+ est supérieur à celui que décrivent

les tables d'abondance isotopique. Ce pic ($M^+ + 1$) ne doit pas de ce fait être considéré uniquement comme le pic isotopique de M^+. Il faut donc admettre la formation d'isoflavène à partir de l'ion isoflavylium par capture d'un atome d'hydrogène.

Ces phénomènes avaient déjà été observés en spectrométrie de masse pour les perchlorates de flavylium simples ou polycondensés (**23**) et pour les perchlorates d'alkyl-3 benzopyrylium (**9**).

En conclusion, nous avons montré que la méthode mise au point par Bouvier, Andrieux et Molho était applicable dans son ensemble à la synthèse des sels d'isoflavylium substitués.

L'étude des divers rendements obtenus montre l'influence effective de la position des substituants par rapport aux deux groupements fonctionnels de l'aldéhyde salicylique : CHO et OH en 2.

Il apparaît que le groupement en *méta* du CHO est favorable à ce type de condensation. Le groupement en *para* est au contraire défavorable. Deux groupements en *ortho* et *para* le sont encore davantage.

Ces résultats nous ont conduit à proposer un mécanisme pour cette réaction.

La réactivité vis-à-vis des agents nucléophiles de ces sels d'isoflavylium sont publiés séparément (**24**).

Remerciements

Nous remercions sincèrement M. Dorme, Directeur du Service de Microanalyse de l'Université de Paris VI, et MM. Davoust et Brouard qui ont enregistré respectivement les spectres de RMN et de masse. Nous remercions également M. Bodo qui nous a aidé dans l'interprétation des spectres de masse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. Généralités

Les spectres ultraviolets ont été effectués sur un spectrographe Beckman Actor CIII.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur le spectrographe Perkin-Elmer 157G, en dispersion dans le bromure de potassium.

Ceux de résonance magnétique nucléaire ont été faits au moyen d'un appareil Varian A60. Les déplacements chimiques sont exprimés en δ (ppm) (Tétraméthylsilane (TMS) en référence interne).

Les spectres de masse ont été réalisés sur un spectrographe Thomson-Houston THN 208.

Les points de fusion, non corrigés, ont été pris au microscope à platine chauffante Kofler, après recristallisation des sels dans l'acide acétique.

Les microanalyses sont dues au Service de Microanalyse de l'Université P. et M. Curie (Service de M. Dorme).

2. Préparation des matières premières

Le réactif perchlorique est préparé selon Andrieux (**10** b), en ajoutant goutte à goutte 400 g d'une solution aqueuse d'acide perchlorique à 70 % à 680 g d'anhydride acétique fortement refroidi.

Les aldéhydes **1**, **2**, **4**, **3**, **6**, **7** et **10** sont des produits commerciaux.

L'aldéhyde résorcylique *5* est préparé par la méthode de VILSMEIER adaptée par BISAGNI, BUU-HOI et ROYER (**25**). L'hydroxy-1 naphtaldéhyde -2 *8* est obtenu en deux étapes, par hydroxyméthylation de la tétralone-1 (**26**), puis aromatisation par la dichloro-2,3 dicyano- 5,6 benzoquinone (DDQ) selon WALKER et HEBERT (**27**). Enfin l'hydroxy-2 chloro-5 benzaldéhyde *9* s'obtient par chloration de l'hydroxy-2 benzaldéhyde (**28**).

3. Technique générale de la condensation

Dans un tube à essai on introduit 0,02 mole de benzaldéhyde *ortho*-hydroxylé et 0,01 mole d'acétal diméthylique du phénylacétaldéhyde, soit 1,66 g. On y ajoute 1 cm³ d'acide acétique et 0,05 cm³ d'anhydride acétique. On agite le mélange à la main et on laisse reposer 3 à 5 minutes.

On ajoute 0,04 mole (6 g) d'acide perchlorique anhydre en solution acétique. On agite de nouveau le mélange à la main pour homogénéiser et on laisse reposer à la température ambiante 10 à 15 minutes. On amorce la précipitation en ajoutant de l'éther sec (en moyenne 10 cm³). On laisse reposer de nouveau quelques minutes, le perchlorate d'isoflavylium précipite plus ou moins rapidement. On filtre le précipité, on rince à l'éther sec, puis on laisse sécher au dessicateur.

Dans les cas particuliers du méthoxy-4 salicylaldéhyde *3* et du chloro-5 salicylaldéhyde *9*, relativement insolubles dans la solution perchlorique, on chauffe légèrement au bain-marie (50°C) jusqu'à dissolution complète. On laisse le mélange refroidir, puis on amorce la précipitation comme il est décrit ci-dessus.

Quant au méthoxy-3 salicylaldéhyde *2*, il convient d'opérer avec 0,01 mole et de bien le dissoudre avant l'addition de l'acide perchlorique anhydre en solution acétique, cela en vue d'éviter son autocondensation.

3. 1. *Perchlorate de 2H phényl-3 benzopyrylium-1 Ia* $C_{15}H_{11}O_5Cl$

Cristaux jaunes, F : 148°C (décomposition), Rdt : 70 %.

Analyse : Calc. % : C 58,74 H 3,62 Cl 11,56
Tr. % : 59,04 3,78 11,40

UV : λ_{max} (nm) = 260 (absorption maximale), 314, 360 et 400.
Masse : M^+ : m/e = 207 (cation $C_{15}H_{10}^+$).

3. 2. *Perchlorate de 2H méthoxy-8 phényl-3 benzopyrylium-1 Ib* $C_{16}H_{13}O_6Cl$

Cristaux marron, F : 175°C (décomposition), Rdt : 75 %

Analyse : Calc. % : C 57,06 H 3,89 Cl 10,52
Tr. % : 56,82 4,05 10,59

UV : λ_{max} (nm) = 300 ; λ_{min} (nm) = 250
IR : $\nu_{clo_4^-}$ = 1120, 1100 et 1090 cm⁻¹ ; $\nu_{c=c}$ = 1595 cm⁻¹ (bande caractéristique de forte intensité)
Masse : M^+ : m/e = 237 (cation $C_{16}H_{13}O_2^+$).

3. 3. *Perchlorate de 2H méthoxy-7 phényl-3 benzopyrylium-1 Ic* $C_{16}H_{13}O_6Cl$

Cristaux bruns, F : 220°C (décomposition), Rdt : 67 %

Analyse : Calc. % : C 57,06 H 3,89 Cl 10,52
Tr. % : 50,10 4,03 10,30

UV : λ_{max} (nm) = 322,5 (absorption maximale) ; λ_{min} (nm) = 260
IR : $\nu_{clo_4^-}$ = 1120, 1110, 1100 et 1090 cm⁻¹ ;
$\nu_{c=c}$ 1635 cm⁻¹ (bande caractéristique, forte intensité)
Masse : M^+ : m/e = 237 (cation $C_{16}H_{13}O_2^+$)

3. 4. *Perchlorate de 2H méthoxy-6 phényl-3 benzopyrylium 1d* $C_{16}H_{13}O_6Cl$

Cristaux jaunâtres, F : 170°C (décomposition), Rdt : 90 %

Analyse : Calc. % : C 57,06 H 3,89 Cl 10,52
Tr. % : 56,84 3,93 10,57

UV : λ_{max} (nm) = 290 (absorption maximale), 327,5, 250 ; λ_{min} (nm) = 315,262
IR : $\nu_{clo_4^-}$ = 1100cm$^{1}\nu$; $\nu_{c=c}$ = 1520 cm^{-1} (bande caractéristique, forte intensité)
Masse : M^+ : m/e = 237 (cation $C_{16}H_{13}O_2^+$)

3. 5. *Perchlorate de 2H hydroxy-7 phényl-3 benzopyrylium-1 1e* $C_{15}H_{11}O_6Cl$

Cristaux rouge foncé, F : 208°C (décomposition), Rdt : 20 %

Analyse : Calc. % : C 55,82 H 3,43 Cl 10,98
Tr. % : 55,21 3,50 9,99

UV : λ_{max} (nm) = 322,5 ; λ_{min} (nm) = 260
IR : $\nu_{clo_4^-}$ = 1120, 1110, et 1100cm^{-1} ; $\nu_{c=c}$ = 1640 cm^{-1} (bande caractéristique, forte intensité)
ν_{OH} = 3100 cm^{-1}
Masse : M^+ : m/e = 225 (cation $C_{15}H_{11}O_2^+$)

3. 6. *Perchlorate de 2H hydroxy-6 phényl-3 benzopyrylium-1 1f* $C_{15}H_{11}O_6Cl$

Cristaux marron, F : 194°C (décomposition), Rdt : 80 %

Analyse : Calc. % : C 55,82 H 3,43 Cl 10,98
Tr. % : 55,93 3,41 10,98

IR : $\nu_{clo_4^-}$ = 1120, 1100, 1050 cm^{-1} (large bande d'intensité croissante)
$\nu_{c=c}$ = 1610 cm^{-1} (bande d'intensité moyenne) ; ν_{OH} = 3 240 cm^{-1}
Masse : M^+ : m/e = 225 (cation $C_{15}H_{11}O_2^+$)

3. 7. *Perchlorate de 2H naphto (2, 1-b) pyrylium 1g* $C_{19}H_{13}O_5Cl$

Cristaux marron ou fines aiguilles de couleur marron après cristallisation, F : 204°C (décomposition), Rdt : 85 %

Analyse : Calc. % : C 63,68 H 3,67 Cl 10,23
Tr. % : 63,41 3,77 10,05

UV : λ_{max} (nm) = 250 (absorption maximale), 325 et 360 ; λ_{min} (nm) = 300, 330
IR : $\nu_{clo_4^-}$ = 1105, 1100, et 1080 cm^{-1} (large bande d'intensité croissante)
$\nu_{c=c}$ = 1595 cm^{-1} (bande caractéristique de moins forte intensité)
Masse : M^+ : m/e = 257 (cation $C_{19}H_{13}O^+$)

3. 8. *Perchlorate de 2H naphto (4,3-b) pyrylium 1h* $C_{19}H_{13}O_5Cl$

Cristaux bruns, F : 215°C (décomposition), Rdt : 80 %
IR : $\lambda_{clo_4^-}$ = 1100 — 1080 cm^{-1} (large bande d'intensité croissante)
$\nu_{c=c}$ =1630 cm^{-1} (bande caractéristique, assez forte intensité)
Masse : M^+ : m/e = 257 (cation $C_{19}H_{13}O^+$)

3. 9. *Perchlorate de 2H chloro-6 phényl-3 benzopyrylium-1 1i* $C_{15}H_{10}O_5Cl_2$

Cristaux violets, non recristallisables, F : 170°, Rdt quantitatif (100 %)

Analyse : Calc. % : C 52,80 H 2,95 Cl 20,78
Tr. % : 52,99 3,00 20,86

UV : λ_{max} (nm) = 250, 282,5 (absorption maximale), 325
λ_{min} (nm) = 265 et 312,5
IR : $\nu_{ClO_4^-}$ = 1145 — 1090 cm^{-1} (large bande d'intensité croissante)
$\nu_{c=c}$ = 1480 cm^{-1} (bande caractéristique, intensité moyenne)
ν_{Cl} = 950, 910 (couple de bandes d'assez forte intensité)
Masse : M^+ : m/e = 225,5 (cation $C_{15}H_{10}O_5Cl^+$)

Les valeurs particulières relatives au spectres de RMN figurent dans le tableau II.

TABLEAU II. — Spectres. RMN en δ (ppm) ; solvant : ($CDCl_3$ + TFA) des perchlorates d'isoflavylium.

N°	Perchlorate de 2H phé nyl-3 benzo pyrylium	Protons aromatiques	OCH_3	H_2-H_4
Ib	Méthoxy-8	8H m : 7,6 et 8,1	s : 4,22	d/d 9,71/9,85 J = 2HZ
Ic	Méthoxy-7	8H 2 m : 7,70 et 8,10	s : 4,22	s H_2 — H_4 9,58
Id	Méthoxy-6	8H m : de 7,50 à 8,40	s : 4,10	d/d 9,53/9,63 J = 2HZ
Ii	Chloro-6	8H m : de 7,39 à 8,50		d/d 9,53/9,83 J = 2HZ

s : singulet, d/d : doublet de doublet, J : constante de couplage.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. H. DECKER et Th. VON FELLENBERG, *Ber.*, 1907, **40** : 3815.
2. R. J. W. LE FÈVRE, *J. chem. Soc.*, 1934 : 450.
3. W. BAKER, *J. chem. Soc.*, 1929 : 1533.
4. J. DRUMM, M. MCMAHON et H. RYAN, *Proc. roy. Irish Acad.*, 1923-1924, **36**, B : 41, 149.
5. H. GRISEBACH et N. DOERR, *Z. Naturforsch.*, 1960, **15**b : 284.
6. C. A. ANIRUDHAN, W. B. WHALLEY et M. M. E. BADRAN, *J. chem. Soc.*, Sér. C, 1966 : 629.
7. J. N. CHATTERJEA, B. K. BANERJEE et K. ACHARI, *J. indian chem. Soc.*, 1969, **46** : 867.
8. F. BARANTON, G. FONTAINE et P. MAITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968 : 4203.
9. P. BOUVIER, J. ANDRIEUX et D. MOLHO, *Tétrahedron Lett.*, 1974 : 1023 ; et P. BOUVIER, thèse 3e Cycle, Paris VI, 26 novembre 1974.

10a. J. Andrieux, J. Aknin, C. Deschamps-Vallet et D. Molho, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, 1970, Sér. C, **271** : 90.

10b. J. Andrieux, B. Bodo et D. Molho, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973 : 3421.

11. E. Rupp et M. Beyer, *Arch. Pharm.*, 1915, **253** : 380 ; et E. Rupp et K. Link, *Arch. Pharm.*, 1915, **253** : 36.

12. Z. Profft et W. Krause, *Arch. Pharm.*, 1965, **298** : 148.

13. J. R. Merchant, H. C. Kaushik et D. D. Vaghani, *Indian J. Chem.*, 1966, **4** : 27.

14. K. Kokkinos et R. Wizinger, *Helv. chim. Acta*, 1973, **56** : 983.

15. E. Nilsson, *Ark. Kemi*, 1969, **31** : 111 (*Chem. Abstr.*, 1969, **71** : 8023 w).

16. D. J. Cram et G. Hammond, Organic Chemistry, McGraw Hill, New York, 1959 : 619.

17. M. Kamel, *Helv. chim. Acta*, 1959, **42** : 580.

18. A. J. Balaban, G. D. Mateescu et M. Elian, *Tetrahedron*, 1962, **18** : 1083.

19. H. Cunha, Thèse d'Université, en préparation.

20. O. Martensson et C. H. Warren, *Acta chem. scand.*, 1970, **24** : 2745.

21. Les phényl-3 coumarines sont préparées par oxydation des perchlorates d'isoflavylium au moyen du réactif de Sarett (solution d'anhydride chromique dans la pyridine).

22. Q. N. Porter et J. Baldas, Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, Wiley Interscences, 1971, p. 147 et 154.

23. J. Aknin, C. Deschamps-Vallet, J. Andrieux, B. Bodo et D. Molho, *Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris*, 1974, 3e Sér., nº 274, Sec. Sci. phys.-chim. 3 : 13.

24. M. Meyer-Dayan, C. Deschamps-Vallet, J. B. Ilotse, B. Bodo et D. Molho, VIth International Congress of Heterocyclic Chemistry, Tehran, 9-13 juillet 1977.

25. M. Bisagni, N. P. Buu-Hoi et R. Royer, *J. chem. Soc.*, 1955 : 3693.

26. H. Christol, M. Mousseron et R. Salle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958 : 562.

27. D. Walker et J. D. Hebert, *Chem. Rev.*, 1967, **67** : 153.

28. H. Blitz et K. Stept, *Ber.*, 1904, **37** : 4024.

Manuscrit déposé le 15 septembre 1977.

Bull. Mus. natn. Hist. nat., Paris, 3e sér., nº 508, nov.-déc. 1977, Sciences physico-chimiques 17 : 97-110.

Achevé d'imprimer le 28 avril 1978.

IMPRIMERIE NATIONALE

7 564 004 5

Recommandations aux auteurs

Les articles à publier doivent être adressés directement au Secrétariat du *Bulletin du Muséum national d'Histoire naturelle*, 57, rue Cuvier, 75005 Paris. Ils seront accompagnés d'un résumé en une ou plusieurs langues. L'adresse du Laboratoire dans lequel le travail a été effectué figurera sur la première page, en note infrapaginale.

Le *texte* doit être dactylographié à double interligne, avec une marge suffisante, recto seulement. Pas de mots en majuscules, pas de soulignages (à l'exception des noms de genres et d'espèces soulignés d'un trait).

Il convient de numéroter les *tableaux* et de leur donner un titre ; les tableaux compliqués devront être préparés de façon à pouvoir être clichés comme une figure.

Les *références bibliographiques* apparaîtront selon les modèles suivants :

Bauchot, M.-L., J. Daget, J.-C. Hureau et Th. Monod, 1970. — Le problème des « auteurs secondaires » en taxionomie. *Bull. Mus. Hist. nat., Paris*, 2e sér., 42 (2) : 301-304.

Tinbergen, N., 1952. — The study of instinct. Oxford, Clarendon Press, 228 p.

Les *dessins* et *cartes* doivent être faits sur bristol blanc ou calque, à l'encre de chine. Envoyer les originaux. Les *photographies* seront le plus nettes possible, sur papier brillant, et normalement contrastées. L'emplacement des figures sera indiqué dans la marge et les légendes seront regroupées à la fin du texte, sur un feuillet séparé.

Un auteur ne pourra publier plus de 100 pages imprimées par an dans le *Bulletin*, en une ou plusieurs fois.

Une seule épreuve sera envoyée à l'auteur qui devra la retourner dans les quatre jours au Secrétariat, avec son manuscrit. Les « corrections d'auteurs » (modifications ou additions de texte) trop nombreuses, et non justifiées par une information de dernière heure, pourront être facturées aux auteurs.

Ceux-ci recevront gratuitement 50 exemplaires imprimés de leur travail. Ils pourront obtenir à leur frais des fascicules supplémentaires en s'adressant à la Bibliothèque centrale du Muséum : 38, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris.

MUSEUM
NATIONAL
D'HIST.NAT.